

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **58-029803**

(43)Date of publication of application : **22.02.1983**

(51)Int.CI.

C08F 2/50

(21)Application number : **56-128406**

(71)Applicant : **MITSUBISHI CHEM IND LTD**

(22)Date of filing : **17.08.1981**

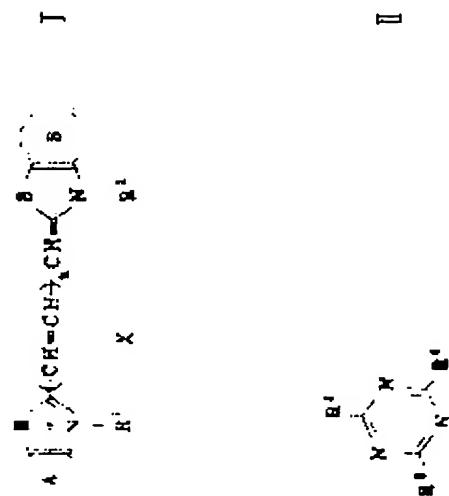
(72)Inventor : **NAGASAKA HIDEKI
TAKAHASHI NORIAKI**

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A photopolymerizable composition highly sensitive to light in the visible region, consisting of an addition-polymerizable compound having an ethylenically unsaturated double bond and a photopolymerization initiator system containing a cyanine dye and an s-triazine derivative.

CONSTITUTION: In a photopolymerizable composition consisting of an addition-polymerizable compound having at least one ethylenically unsaturated double bond and a photopolymerization initiator system, which contains a cyanine dye represented by formula I, wherein R₁ and R₂ are each alkyl, rings A and B are each benzene or a naphthalene ring, X⁻ is an anion and n is 0 or 1, and an s-triazine derivative represented by formula II, wherein R₃, R₄ and R₅ are each alkyl, alkenyl, piperidino, -NR₂, -OR, or -SR (where R is H or an alkyl), provided that at least one of these groups is a mono-, di- or trihalogen-substituted methyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

[Date of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭58—29803

⑯ Int. Cl.³
 C 08 F 2/50

識別記号 廷内整理番号
 7102—4 J

⑮ 公開 昭和58年(1983)2月22日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 10 頁)

④光重合性組成物

東京都世田谷区深沢四丁目32番
 7号

⑦特 願 昭56—128406
 ⑧出 願 昭56(1981)8月17日

⑦出願人 三菱化成工業株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5
 番2号

⑨發明者 長坂英樹
 大和市つきみ野三丁目12番3号
 ⑩發明者 高橋徳明

⑪代理人 弁理士 長谷川一 外1名

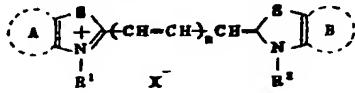
明細書

1 発明の名称

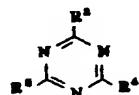
光重合性組成物

2 等許請求の範囲

(1) エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物および光重合開始系からなる光重合性組成物において、該光重合開始系が、(a)一般式



〔式中、R¹およびR²はアルキル基を示し、環Aおよび環Bは置換基を有していてもよいペンゼン環またはナフタリン環を示し、X⁻は陰イオンを示し、nは0または1を示す。〕で表わされるシアニン染料、および(b)一般式



〔式中、R¹およびR²はアルキル基またはアリール基、或いは、アルケニル基、-N(R₂)₂、-OR₂、-SR₂（ここでR₂は水素原子、アルキル基を示す。）を示し、それらのうち少なくとも1つはモノ、ジまたはトリハロゲン置換メチル基を示す。〕で表わされるトリアジン誘導体を含有することを特徴とする光重合性組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は光重合性組成物に関するものである。特に可視領域の光源に対し高感度を示す光重合性組成物に関するものである。

従来、光重合系利用の画像形成法は多数知られており、例えば付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物と光重合開始剤、さらに所望により用いられる有機高分子結合剤、熱重合禁止剤、着色剤、可塑剤等からなる光重合性組成物を調整し、この光重合性組成物を無溶媒または溶媒となし支持体上に塗布して光重合性組成物の層を設けた感光材料を作成し所望画像を像露光して露光部分を重合硬化させ未露光部分を溶剤除去することにより硬化レリーフ画像を形成する方法や上述感光材料が少なくとも一方が透明である2枚の支持体間に光重合性組成物層を設けたものであり透明支持体側より像露光し光による接線強度の変化を惹起させた後支持体を剥離することにより画像を形成する方法その他の光重合性組成物層の光によるトナー附着性

(特公昭タ5-37397)、ヘキサアリールビイミダゾールとヨウジアルキルアミノベンジリデンケトンの系(特開昭タ7-2528)、特開昭タ7-153292)ヘキサアリールビイミダゾールとインダノンの系(特開昭54-153292)、環状シスロージカルボニル化合物と染料の系(特開昭54-84183)、置換トリアジンとメロシアニン色素の系(特開昭54-151026)などの提案がなされてきた。これら技術は確かに可視光線に対し有効ではあるが、未だその感光速度は充分満足すべきものではなくさらに改良技術が望まれていた。

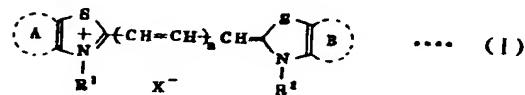
本発明者は、上記従来技術の問題点を改良すべく観察検討した結果、特定の組合せから成る光重合開始系を使用することによって所期の目的が達成されることを見い出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物および光重合開始系からなる光重合

特開昭58-29803(2)の変化を利用した画像作成方法等がある。か様な方法に応用される光重合性組成物の光重合開始剤としては従来、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフエノン、アントラキノン、ベンジル、あるいはミヒラーケトンなどが用いられてきた。しかしながら、これらの光重合開始剤は400nm以下の紫外線領域の光源に対する光重合開始能力に比較し、400nm以上の可視光線領域の光源に対するそれは顕著に低く、従つてそれらを含む光重合性組成物の応用範囲を著しく限定してきた。

可視光線に感応する光重合系に関しては従来いくつかの提案がなされてきた。古くは米国特許第2830445号によればある種の光活性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシン、リボフラビン等が効果的な可視光感応性を有していると報告している。その後改良技術として染料と脂肪族アミンの複合開始系(特公昭タ4-20189)、ヘキサアリールビイミダゾールとラジカル発生剤および染料の系

性組成物において、該光重合開始系が、(a)一般式



[式中、B¹およびB²はアルキル基を示し、環Aおよび環Bは置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタリン環を示し、X⁻は陰イオンを示し、nは0または1を示す。]で表わされるシアニン染料、および(b)一般式



[式中、R³、R⁴およびB¹は置換基を有していてもよいアルキル基またはアリール基、或いは、アルケニル基、-NR₂、-OR、-SR(ここでRは水素原子、アルキル基を示す。)を示し、それらのうち少なくとも1つはモノ、ジまたはトリハロゲン置換メチル基を示す。]で表わされる

・トリアジン誘導体を含有することを特徴とする光重合性組成物に存する。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の光重合性組成物における第1の必須成分である光重合開始系について説明する。光重合開始系は活性光線の照射によりラジカルを発生し後述のエナレン性不飽和結合を有する化合物の付加重合反応をもたらすものである。本発明の光重合開始系は2種類の成分の組合せより成つておりその第1の成分(b)は前記一般式(I)で表わされるシアニン染料である。濃度を考慮した場合、前記一般式(I)において、環△および環○の少なくとも一方が、アルキル基等の置換基で置換されていてもよいナフタリン環であるものが好ましい。

具体的には、例えば、1,1-ビス(3-メチル-2-ベンゾチアゾール)メテンシアニン、1,1-ビス(3-エチル-2-ベンゾチアゾール)メテンシアニン、1-(3-メチル-2-α-ナフトチアゾール)-1-(3-エチル-2-ベンゾチアゾール)メテンシアニン、1,1-ビス(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)メテンシアニン、1,1-ビス(3-エチル-2-α-ナフトチアゾール)メテンシアニン、1-(3-エチル-2-α-ナフトチアゾール)-1-(3-エチル-2-β-ナフトチアゾール)メテンシアニン、1,1-ビス(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)メテンシアニン、1,1-ビス(3-エチル-2-β-ナフトチアゾール)メテンシアニン、1,3-ビス(3-メチル-2-ベンゾチアゾール)トリメテンシアニン、1-(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)-3-(3-メチル-2-ベンゾチアゾール)トリメテンシアニン、1,3-ビス(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)トリメテンシアニン、1,3-ビス(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)トリメ

テンシアニン等が挙げられる。

特に好適なものとしては、1,1-ビス(3-エチル-2-α-ナフトチアゾール)メテンシアニン、1,1-ビス(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)メテンシアニン等が挙げられる。

前記一般式(I)における対アニオンズ⁻としては、例えば、Cl⁻、Br⁻、I⁻などのハロゲン陰イオン、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻など無機陰イオン、CH₃SO₄⁻、CH₃SO₃⁻、CH₃COO⁻などの有機陰イオンが挙げられるがこれらはいずれも好適に使用できる。

本発明に用いられるシアニン染料は、例えば J.D.Kendall et al., J. Chem. Soc., 1503, (1949) および, Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 57, 567 (1935) などに記載されている方法に準じて、対応するヨーメチルベンゾ(ナフト)チアゾール、ヨーメルカブトベンゾ(ナフト)チアゾールを原料に用いて合成できる。

第2の成分(b)は前記一般式(I)で表わされる

2-ベンゾチアゾール)メテンシアニン、1-(3-エチル-2-α-ナフトチアゾール)-1-(3-エチル-2-β-ナフトチアゾール)メテンシアニン、1-(3-エチル-2-β-ベンゾチアゾール)メテンシアニン、1,1-ビス(3-メチル-2-α-ナフトチアゾール)メテンシアニン、1,1-ビス(3-エチル-2-α-ナフトチアゾール)メテンシアニン、1-(3-エチル-2-β-ナフトチアゾール)メテンシアニン、1,1-ビス(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)メテンシアニン、1,1-ビス(3-エチル-2-β-ナフトチアゾール)メテンシアニン、1,3-ビス(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)トリメテンシアニン、1-(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)-3-(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)トリメテンシアニン、1,3-ビス(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)トリメ

少なくとも1つのモノ、ジ、トリハロゲン置換メチル基が・トリアジン環に結合した・トリアジン誘導体であり、例えば、若林ら著、

Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3924, (1969)、米国特許 3,982,347 号明細書、P.C.Behaefter et al.

J. Org. Chem., 29, 1527, (1964) 記載の化合物があげられる。具体的には、2,4,6-ト里斯(トリクロルメチル)-2-トリアジン、ヨーメチル-2,6-ビス(トリクロルメチル)-2-トリアジン、ヨーフエニル-2,6-ビス(トリクロルメチル)-2-トリアジン、ヨー(ヨータロルフェニル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-2-トリアジン、ヨー(2,4-ジクロルフェニル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-2-トリアジン、ヨー(ヨーブロムフェニル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-2-トリアジン、ヨー(ヨートリル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-2-トリアジン、ヨー(ヨーメトキシフェニル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-2-トリアジン、ヨー(ヨーブロビ

ル- α , β -ビス(トリクロルメチル)- α -トリアジン、 γ -(α , β , β -トリクロルエチル)- α , β -ビス(トリクロルメチル)- α -トリアジン、 γ -スチリル- α , β -ビス(トリクロルメチル)- α -トリアジン、 α , β , β -トリス(ジクロルメチル)- α -トリアジン、 α , β , β -トリス(モノクロルメチル)- α -トリアジン、 γ -(α -メトキシスチリル)- α , β -ビス(トリクロルメチル)- α -トリアジン、 α , β , β -トリス(トリプロムメチル)- α -トリアジン、 γ -メチル- α , β -ビス(トリプロムメチル)- α -トリアジン、 α , β , β -トリス(ジプロムメチル)- α -トリアジン、 γ -メトキシ- α , β -ビス(トリプロムメチル)- α -トリアジン、 γ -アミノ- α , β -ビス(トリプロムメチル)- α -トリアジン、 γ -ビペリジノ- α , β -ビス(トリプロムメチル)- α -トリアジン、等があげられる。特は好適には、 α , β , β -トリス(トリクロルメチル)- α -トリアジン、 γ -フエニル- α , β -ビス(トリク

ロルメチル)- α -トリアジン、 γ -メチル- α , β -ビス(トリクロルメチル)- α -トリアジン、 α , β , β -トリス(トリプロムメチル)- α -トリアジン等があげられる。これらは、上記文献に従つて、対応するニトリル化合物を臭化アルミニウムと塩化水素の存在下で反応させると、対応するイミデートを経由して合成することができる。

本発明の光重合開始系は前述の(a)、(b)二成分の組合せによりはじめて顕著な効果を發揮し得るが、その使用割合は重量比で1:10ないし1/10:1の範囲、好ましくは1: δ ないし δ :1までの範囲である。また本発明の光重合性組成物に含まれる光重合開始系は、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物に対して重合比率で1:10ないし1/10まであり、好ましくは1: δ ないし δ :1の範囲である。

次に本発明の光重合性組成物の第2の必須成分であるエチレン性不飽和二重結合を少なくと

も1個有する付加重合可能な化合物について説明する。

該化合物は、光重合性組成物が活性光線の照射を受けた場合、第1の必須成分である光重合開始系の光分解生成物の作用により付加重合することにより硬化し実質的に不溶化をもたらすようなエチレン性不飽和二重結合を有する単量体。または、側鎖もしくは主鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する重合体である。なお、本発明における単量体の意味するところは、所謂高分子物質に相対する概念であつて、従つて、狭義の単量体以外に二量体、三量体、オリゴマーをも包含するものである。

エチレン性不飽和結合を有する単量体としては例えば不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸と脂肪族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と芳香族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキ

シ化合物とのエステル化反応により得られるエステル等が挙げられる。

不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸などがある。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては例えはエテングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオベンチルグリコール、ブロビレングリコール、1,2-ブタンジオール等の二価アルコール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール等の三価アルコール、ベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール等の四価以上のアルコール類、ジヒドロキシマレイン酸等の多価ヒドロキシカルボン酸類がある。

芳香族ポリヒドロキシ化合物としてはハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等がある。

多価カルボン酸としては、フタル酸、イソフ

タル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸等がある。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルの具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ベンタエリスリトールジアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールジメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエススリトールテトラメタクリレート、トリベンタエリスリトールオクタメタクリレート、エチレングリコールシメタクリレート、1,2-ブタンジオールジメタクリレート、ソルビトルテトラメタクリレート等のメタクリル酸エステル、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,2-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ベンタエリスリトールトリイタコネート等のイタコン酸エステル、エチレングリコールジクロトネート、ジエチレングリコールジクロトネート、ベンタエリスリ

トールテトラクロトキート等のクロトン酸エステル、エチレングリコールジマレエート、トリエチレングリコールジマレエート、ベンタエリスリトールジマレエート等のマレイン酸エステルがある。

芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ビロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物では無いが代表的な具体例を表ノに記す。表中のZはアクリロイル基またはメタクリロイル基を示す。

表 1

$Z-OCH_2-C_6H_4-OOC-C_6H_4-COO-C_6H_4O-Z$
$Z\{OCH_2\}_2OOC\{CH_2\}_4COO\{C_6H_4O\}_2Z$
$Z\{OCH_2\}_2OOC-CH-CH-COO\{C_6H_4O\}_2Z$
$Z\{OCH_2\}_2OOC-\text{C}_6\text{H}_4-\text{coo}\{C_6H_4O\}_2Z$
$Z\{OCH_2\}_2OOC-\text{C}_6\text{H}_4-\text{coo}\{C_6H_4O\}_2Z$
$Z-OCH_2-C\begin{array}{l} \diagup \\ C_6H_4 \\ \diagdown \end{array} CH_2O-Z$
$Z-OCH_2-C\begin{array}{l} \diagup \\ CH_2OOC-C_6H_4-COOCH_2 \\ \diagdown \end{array} C\begin{array}{l} \diagup \\ CH_2O-Z \\ \diagdown \end{array}$
$Z-OCH_2-CH-OOC-CH=CH-COO-CH-CH_2O-Z$
$Z-OCH_2-OOC-C_6H_4-COO-C_6H_4-OH$
$Z-OCH_2-C\begin{array}{l} \diagup \\ CH_2OOC-C_6H_4-COOCH_2 \\ \diagdown \end{array} C\begin{array}{l} \diagup \\ CH_2O-Z \\ \diagdown \end{array}$
$Z-OCH_2-C\begin{array}{l} \diagup \\ CH_2OOC-C_6H_4-COOCH_2 \\ \diagdown \end{array} C\begin{array}{l} \diagup \\ CH_2O-Z \\ \diagdown \end{array}$
$Z-OCH_2-OOC\{CH_2\}_4COO-CH_2$
$Z-OCH_2-OOC\{CH_2\}_4COO-CH$
$Z-OCH_2-OOC\{CH_2\}_4COO-CH_2$

その他本発明に用いられるエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の例としてはアクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類、エチレンビスマタクリルアミド、ヘキサメチレンビスマタクリルアミド等のメタクリルアミド類、フタル酸ジアリル、マロン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、トリアリルイソシアレート等のアリルエステル類、ジビニルアジベート、ジビニルフタレート、エチレンクリコールジビニルエーテル等のビニール含有化合物が挙げられる。

主鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体は例えば不飽和二重カルボン酸とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエステル、不飽和二重カルボン酸とジアミンとの重縮合反応により得られるポリアミド等がある。本発明で使用するこれら重合体は、通常、 $10000 \sim 100000$ の分子量を有する。不飽和二重カルボン酸としてはマレイン酸、フマー

チルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ステレン、塩化ビニリデン、酢酸ビニル等との共重合体、エピクロルヒドリンと2,2-ビス(ターヒドロキシフェニル)一プロパンとの反応により得られるポリエーテル、ポリ(ターヒドロキシスチレン)、ポリ(ローメチロールアクリルアミド)などが挙げられる。

以上記載したエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物の内、アクリル酸エチル類またはメタクリル酸エチル類の単體が特に好適に使用できる。

本発明の光重合性組成物は前記した光重合開始剤とエチレン性不飽和結合を有する化合物とを必須成分として含有するが、本組成物の改質、光硬化後の物性改善の為に結合剤として有機高分子物質を更に添加することができる。結合剤は相溶性、皮膜形成性、現像性、接着性等改善目的に応じて適宜選択すればよい。具体的には例えば水系現像性改質には(メタ)アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、部分エステル

ル酸などが挙げられる。側鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体は側鎖に不飽和結合をもつ二重カルボン酸例えばイタコン酸、ローメチルイタコン酸、アーメチルイタコン酸、プロピリデンコヘタ酸、ローエチリデンタルタン酸、エチリデンマロン酸、プロピリデンマロン酸等とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエステル、ジアミンとの重縮合反応により得られるポリアミド等がある。また側鎖にヒドロキシ基やハロゲン化メチル基の如き反応活性を有する官能基をもつ重合体と(メタ)アクリル酸、クロトン酸の様な不飽和カルボン酸との高分子反応により得られるポリマーも好適に使用し得る。前記の反応活性を有する官能基をもつ重合体としてはポリビニルアルコール、ビニルアルコールと酢酸ビニルとの共重合体、ビニルアルコールとアクリロニトリル、ステレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等との共重合体、ポリエビクロルヒドリン、ユーヒドロキシエチルメタクリレートとアクリロニトリル、メ

化マレイン酸共重合体、側鎖にカルボキシル基を有する陽性セルロース変性物、ポリエチレンオキシド、ポリビニルビロリドン等があり、皮膜強度、接着性の改善にはエピクロロヒドリンとビスフェノールAとのポリエーテル、可溶性ナイロン、ポリメチルメタクリレートの様なポリメタクリル酸アルキルやポリアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルとアクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ステレン等との共重合体、アクリロニトリルと塩化ビニル、塩化ビニリデンとの共重合体、塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィン、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリロニトリルとステレンとの共重合体、アクリロニトリルとブタジエン、ステレンとの共重合体、ポリビニルアルキルエーテル、ポリビニルアルキルケトン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレートイソフタレート、アセチルセルローズポリビニルブチラール等を挙げ

ることができる。これらの結合剤はエチレン結合を有する化合物に対し重合比率で500%以下、好ましくは300%以下の範囲で添加混合することができる。

本発明の光重合性組成物は必要に応じ更に熱重合防止剤、着色剤、可塑剤、表面保護剤、平滑剤、塗布助剤等添加することができる。

熱重合防止剤としては例えばハイドロキノン、トーメトキシフェノール、ビロガロール、カテコール、3,4-ジヒドロキノール等があり、着色剤としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、塩化チタンなどの顔料、トリフェニルメタン系染料、アゾ系染料、アントラキノン系染料がある。これら熱重合防止剤や着色剤の添加量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の結合剤との合計重量に対し熱重合防止剤が0.1%ないし3%、着色剤200%ないし10%が好ましい。可塑剤としては例えばジオクチルフルарат、ジドデシルフル

キソン、メタノール、エタノール、プロパンール等がある。

本発明の光重合性組成物を用いて感光材料を調製する際に適用される支持体としては例えばアルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属またはそれらを主成分とした合金のシート、上質紙、アート紙、刺離紙の様な紙類、ガラス、セラミックの如き無機シート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリステレン、4-ナイロン、6,6-ナイロン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレートの様なポリマー-シートなどがある。これらの支持体は感光層の両側に適用する場合もあり、また接着強度を調節する為に表面処理を施してもよい。

また本発明の光重合性組成物はさらに酸素による感度低下や保存安定性の劣化等の悪影響を防止する為の公知技術、例えば、感光層上に剝

シート、ジブチルフルарат、ブチルベンジルフルарат、トリエチレングリコールジカブリレート、ジメチルグリコールフルарат、トリクロジルホスフェート、ジオクチルアジベート、ジブチルアジベート、ジブチルセバケート、ジブチルマレート、トリアセチルグリセリン等がありエチレン性不飽和二重結合基を有する化合物と結合剤との合計重量に対し3%以下添加することができる。

本発明の光重合性組成物は無溶剤にて感光材料を形成するかまたは適当な溶剤に溶解して溶液となしこれを支持体上に塗布、乾燥して感光材料を調製する。溶剤としては例えメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオシ酸エチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ペント

離可能な透明カバーシートを設けたり感光透過性の小さいロウ状物質、水溶性、又はアルカリ水溶性ポリマー等による被覆層を設けることもできる。

本発明の組成物に適用し得る露光光源としてはカーボンアーク、高圧水銀燈、キセノンランプ、メタルハライドランプ、發光ランプ、タンクスティンランプ、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、クリプトンレーザー等180nm以上の紫外線、可視光線を含む汎用の光源を好適に使用し得る。

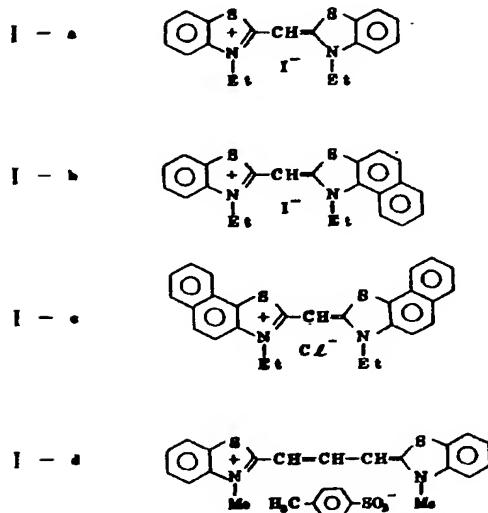
本発明の光重合性組成物は広範囲を応用分野に有用であつて例えれば平版、凹版、凸版、レーザー製版用の印刷版等の作成、プリント配線やICの作成の為のフォトレジスト、レリーフ像や像複製などの画像形成、光硬化のインク、塗料、接着剤等に利用できるが特に可視光線の光源を用いる応用分野に有効である。

以下、本発明を実施例ならびに比較例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に

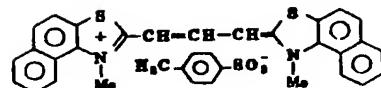
限定されるものではない。

なお、光重合開始系の成分は次の略号により記載した。

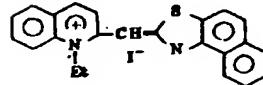
式中、Me はメチル基を示し、Et はエチル基を示す。



I - e



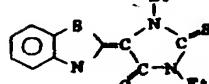
I - f



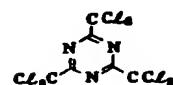
I - g



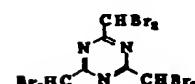
I - h



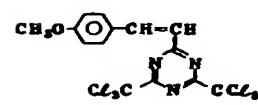
I - i



I - j



I - l



I - n

CBr4



実施例 1 ～ 7、比較例 1 ～ 6

ポリメチルメタクリレート B B - E 3 (三井レイヨン社製) を常法により 1 mol 部分加水分解して得たメチルメタクリレート / メタクリル酸共重合体 (結合剤) 2.9 g およびベニタエリスリトールトリアクリレート (大阪有機化学工業社製) 4.8 g、2-メトキシフェノール 1.8 g をメチルエチルケトン 8.0 g に溶解し感

光液原液を調製した。

この感光液原液に表に示す光重合開始系を0.25タダずつ添加し、室温で不溶分がある場合はこれをデカントで除去した。得られた感光液を、砂目立てかつ陽極酸化を施したアルミニウムシート上にホワラーを用い乾燥膜厚3.0mm/4mlとなる様に塗布し、次いで60℃、3分間乾燥した。その表面に更にポリビニルアルコールG-L-03(日本合成社製)4重量%水溶液をホワラーを用いて乾燥膜厚3.0mm/4mlとなるよう塗布し試料を作成した。得られた試料に、ステップタブレット(イーストマンコダック社製)を直ねキセノンランプ光源から干渉フィルタードレーティングおよびシャープカットフィルタードレーティング(共に東芝ガラス社製)の両者を通して得られる490nm前後の波長の光線(光強度2.0mW/cm²)を60秒間照射した。次いでブチルセロソルブ7重量%、ケイ酸ナトリウム1重量%を含む水溶液を用いて未露出部を溶解除去し得られた光硬化画像の枚数により感度を測定

実施例10～19、比較例7～13

実施例1において露光条件として436nmの波長の光線を用いた以外は同実施例の方法により評価した。結果を表3に示す。

表 3

	光重合開始系		感 度 (段)
	成分(a)	成分(b)	
実施例10	1-*	1-*	5
11	1-b	-	8
12	1-a	-	12
13	-	1-b	12
14	-	1-a	12
15	-	1-c	10
16	-	1-d	6
17	-	1-e	9
18	-	1-f	8
19	-	1-g	7
比較例 7	1-h	1-i	像できず
8	1-j	-	3
9	1-k	-	像できず
10	1-l	-	/
11	-	1-m	像できず
12	1-n	-	像できず

特開昭58-29803(9)

した。結果を表3に示す。

表 2

	光重合開始系		感 度 (段)
	成分(a)	成分(b)	
実施例 1	1-a	1-b	2
2	-	1-b	2
3	-	1-a	3
4	-	1-c	4
5	-	1-d	3
6	-	1-e	9
7	-	1-f	9
8	-	1-g	5
9	1-d	1-e	6
比較例 1	1-a	1-b	像できず
2	1-b	-	像できず
3	1-a	-	像できず
4	-	1-b	像できず
5	1-a	-	/
6	1-d	-	像できず

実施例20、21、比較例13、14

実施例1において露光条件として600nmの波長の光線を用い露光時間を2倍とした以外は同実施例の方法により評価した。結果を表4に示す。

表 4

	光重合開始系		感 度 (段)
	成分(a)	成分(b)	
実施例 20	1-d	1-e	6
21	1-a	-	5
比較例 13	-	-	像できず
14	1-d	-	像できず

実施例22～25、比較例15～18

実施例1において露光条件として1mの距離を置いて3基高圧水銀燈を10秒間照射した以外は同実施例の方法により評価した。結果を表5に示す。

表 4

	光重合開始系		感 度 (段)
	成分(a)	成分(b)	
実施例 22	I - b	I - a	6
〃 23	I - a	-	5
〃 24	-	I - b	8
〃 25	-	I - a	8
比較例 13	-	I - a	像できず
〃 16	I - b	-	像できず
〃 17	I - a	-	3
〃 18	I - b	I - a	像できず

実施例 26、27、比較例 19、20

ジアリルフタレートプレポリマー ダブルエヌタイプ（大阪曹達社製）27g、トーメトキシフェノール18gをメチルエチルケトン80gに溶解し感光液原液を調整した。この感光液原液に表5に示す光重合開始系を0.25gずつ添加し、室温で不溶分がある場合は、これをデカ

ントで除去した。得られた感光液を、砂目立てかつ陽極酸化を施したアルミニウムシート上にホワラーを用い乾燥膜厚20mg/dm²となる様に塗布し、次いで60℃、3分間乾燥した。得られた試料にステップタブレット（イーストマンコダック社製）を重ね、焼粧を真空に引いて3mm高圧水銀燈を光源として8分間露光した。次いでベンジルアルコール25g、テトラヒドロフルフリルアルコール20g、85モルリン酸4g、グリセリン2g、水28gよりなる液体で未露光部を溶解除去し得られた光硬化画像の段数により感度を測定した。結果を表5に示す。

表 5

	光重合開始系		感 度 (段)
	成分(a)	成分(b)	
実施例 26	I - b	I - a	5
〃 27	I - a	-	9
比較例 19	-	-	像できず
〃 20	I - b	-	像できず